



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

0 209 427
A1

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑬ Numéro de dépôt: 86401327.1

⑭ Int. Cl.4: **C 25 B 11/04**

⑯ Date de dépôt: 17.06.86

⑮ Priorité: 24.06.85 FR 8509540

⑰ Demandeur: ATOCHEM, 4 & 8, Cours Michelet La Défense 10, F-92800 Puteaux (FR)

⑯ Date de publication de la demande: 21.01.87
Bulletin 87/4

⑰ Inventeur: Leroux, Francis, Les Hauts de Collonges Chemin de la Chêneraie, F-69630 Brignais (FR)
Inventeur: Revier, Dominique, 14, rue de Tourettes, F-69005 Lyon (FR)

⑯ Etats contractants désignés: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑰ Mandataire: Rochet, Michel et al, ATOCHEM
Département Propriété Industrielle La Défense 10 4 & 8 Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR)

⑲ Cathode pour électrolyse et un procédé de fabrication de la dite cathode.

⑲ L'invention concerne des cathodes.

Ces cathodes sont constituées par un substrat électrique-
ment conducteur portant un revêtement constitué d'une plura-
lité de couches d'oxyde métallique, la couche superficielle
étant constituée par un oxyde de métal valve et la ou l'une des
couches intermédiaires étant constituée par un oxyde d'un
métal précieux du groupe VIII.

Les cathodes sont particulièrement utilisables dans les cel-
luloses d'électrolyse de l'eau ou des solutions aqueuses d'halo-
génures de métaux alcalins, cellules utilisant la technologie
membranes.

A1

EP 0 209 427 A1

CATHODE POUR ELECTROLYSE

ET UN PROCEDE DE FABRICATION DE LA DITE CATHODE

La présente invention a pour objet une nouvelle cathode utilisable en électrolyse. Elle concerne également un procédé de fabrication de cette cathode. Elle concerne tout particulièrement une cathode utilisable dans l'électrolyse de solution aqueuse d'halogénure de métal alcalin remarquable notamment par la faible valeur de son potentiel de travail et par la stabilité dans le temps de ses performances électrochimiques.

Cette cathode appartient à la famille des cathodes métalliques, activées, obtenues en revêtant un substrat cathodique au moyen de divers matériaux d'activation, le but poursuivi étant essentiellement de réduire la surtension d'hydrogène en milieu alcalin.

Le brevet anglais 1.511.719 décrit une cathode comprenant un substrat métallique, un revêtement de cobalt et un second revêtement de ruthénium.

Le brevet américain 4.100.049 décrit une cathode comprenant un substrat et un revêtement constitué par un mélange d'oxyde de métal précieux et d'oxyde de métal valve, en particulier l'oxyde de zirconium.

Une technique de dépôt sur un substrat, par exemple constitué de nickel, d'un revêtement constitué par un alliage nickel-palladium est aussi décrite dans le brevet américain 3.216.919 : selon ce brevet, on applique sur le substrat une couche d'alliage sous forme de poudre puis procède au frittage de la dite poudre d'alliage.

La demande de brevet japonais publiée sous le numéro 54-110983 (brevet américain n° 4.465.580) décrit une cathode portant un revêtement constitué par une dispersion de particules de nickel ou d'un alliage de nickel et d'un activateur constitué de platine, ruthénium, iridium, rhodium, palladium ou osmium ou d'un oxyde de ces métaux.

La demande de brevet japonais publiée sous le numéro 53-010036 décrit une cathode ayant un substrat en métal valve et un revêtement d'un alliage d'au moins un métal du groupe du platine et un métal valve et, éventuellement un revêtement de surface d'au moins un métal du groupe du platine.

L'invention propose une nouvelle cathode, utilisable notamment

dans l'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures de métaux alcalins, la dite cathode étant constituée d'un substrat électriquement conducteur portant un revêtement à base d'un oxyde de métal du groupe du platine, cette cathode étant caractérisée en ce qu'elle 5 porte un revêtement constitué d'une pluralité de couches d'oxydes métalliques, la couche superficielle étant sensiblement constituée par un oxyde d'un métal valve et la couche intermédiaire ou l'une au moins des couches intermédiaires étant sensiblement constituée par un oxyde de métal précieux de groupe VIII de la classification 10 périodique des éléments. Le terme "sensiblement" est utilisé ici, à propos des couches superficielles et intermédiaires, pour indiquer que lesdites couches peuvent être constituées par l'oxyde du seul métal concerné ou par un oxyde mixte du métal concerné et du second métal en faible proportion, par exemple dans un rapport molaire 15 n'excédant pas 1/10.

Dans l'invention on utilise l'expression métal valve dans son acceptation usuelle c'est-à-dire qu'elle désigne les métaux des groupes 4b, 5b et 6b de la classification périodique, exception étant toutefois faite du chrome.

20 L'invention vise tout particulièrement des cathodes comprenant un substrat électriquement conducteur et un revêtement, le dit revêtement étant constitué d'une ou plusieurs couches d'oxyde de ruthénium (Ru O_2) associée (s) à une ou plusieurs couches d'oxydes de titane et/ou zirconium. Elle concerne tout spécialement les 25 cathodes dont le revêtement comprend Ru O_2 et Ti O_2 .

Parmi de telles cathodes, on mentionne tout spécialement les cathodes dont le revêtement comprend, à partir du substrat électroconducteur soit une ou plusieurs couches de Ru O_2 suivies d'une ou plusieurs couches de Ti O_2 soit une succession d'une ou plusieurs 30 couches Ti O_2 /une ou plusieurs couches Ru O_2 /une ou plusieurs couches Ti O_2 . On ne sortirait pas du cadre de l'invention en interposant dans cette succession de couches d'autres oxydes de métaux précieux ou non précieux ou en remplaçant tout ou partie de Ru O_2 et/ou Ti O_2 par $(\text{Ru}_x \text{Ti}_{1-x})_2^0$ avec x croissant entre le 35 substrat électroconducteur et la surface en contact avec l'électrolyte. Au sens de l'invention le terme couche superficielle désigne précisément la couche d'oxyde dont la surface est en contact

direct avec l'électrolyte, l'expression couche intermédiaire désignant toute couche disposée entre le substrat électroconducteur et ladite couche superficielle. L'invention vise tout particulièrement les cathodes dans le revêtement desquelles tout ou partie des oxydes précités se présentent sous forme d'écailles.

Au sens de l'invention le terme écaille désigne une pellicule de forme plane, de portion de cylindre ou de sphère ou la combinaison des dites formes, dont l'épaisseur est inférieure au dixième de la moyenne des deux dimensions du quadrilatère dans laquelle la dite écaille peut être inscrite, la valeur moyenne des dits dimensions pouvant être comprise entre 1 et 100 microns et plus précisément entre 3 et 30 microns.

Ainsi qu'il a été indiqué, le revêtement est constitué totalement ou partiellement par au moins un oxyde d'un métal précieux c'est-à-dire ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine. On donne la préférence dans l'invention à l'oxyde de ruthénium ou à une association du dit oxyde avec un ou plusieurs autres oxydes de métaux précieux.

Dans le revêtement des cathodes conformes à l'invention, le rapport molaire des oxydes de métaux précieux et de métal valve généralement compris entre 10/1 et 1/10 et de préférence entre 1/5 et 5/1.

Le matériau constituant le substrat peut être choisi parmi les matériaux électriquement conducteurs. On le choisira avantageusement dans le groupe constitué par le nickel, l'acier inoxydable et l'acier doux sans que cette énumération soit limitative.

Le substrat peut se présenter sous forme de plaque, feuille, présentant ou non un certain nombre d'orifices ou perforations, treillis, toile métallique ou métal déployé, grilles, les dits matériaux pouvant avoir une forme plane, cylindrique ou toute autre forme suivant la technologie employée.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de ces cathodes.

Ce procédé consiste essentiellement à déposer sur le substrat, éventuellement soumis à un traitement préalable approprié, les couches de sels des métaux puis à soumettre l'ensemble à un traitement thermique conduisant à la forme oxydée.

Le traitement préalable du substrat consiste avantageusement en un dégraissage - si nécessaire - suivi d'un décapage, mécanique t/ou chimique, suivant des techniques maintenant bien connues.

La technique consiste essentiellement à déposer sur le substrat 5 successivement les couches de solutions de sels métalliques.

Dans l'hypothèse du dépôt d'oxydes mixtes on peut utiliser la même technologie ou déposer directement les couches contenant les deux sels métalliques concernés. D'une manière générale les sels métalliques sont déposés sous forme de solution ou suspension. Selon 10 la nature du sel, le solvant ou le diluant pourra consister en eau, acide minéral ou organique ou encore en solvant organique. On utilise de préférence un solvant organique tel que le diméthyl-formamide, un alcool et notamment l'éthanol ou l'éthyl-2 hexanol. D'une manière générale, la concentration atomique de métal est 15 comprise entre 3.10^{-2} et 3 moles/litre et de préférence entre 1 et 2 mole/litre.

Les sels métalliques utilisables dans l'invention sont généralement constitués par les sels minéraux ou organiques des métaux, tels que par exemple les halogénures, les nitrates, les carbonates, 20 les sulfates, ou encore les acétates, acétylacétonates. Dans le cas des sels conduisant aux oxydes de platine et de ruthénium on utilisera avantageusement l'acide hexachloroplatinique hexahydraté et le chlorure de ruthénium hydraté.

Le dépôt des couches de sels précités peut être réalisé suivant 25 les techniques conventionnelles : immersion des substrats dans la ou les solutions ou suspensions, enduction au moyen de pinceau, brosse ou assimilés, projection électrostatique.

La préparation des solutions ou suspensions et le dépôt se font généralement à température ambiante et à l'air. Naturellement on 30 peut le cas échéant éléver la température en particulier pour faciliter la dissolution de certains sels, et/ou travailler sous atmosphère d'azote ou autre gaz inerte vis-à-vis des dits sels.

La transformation des sels métalliques en oxydes se fait généralement par traitement thermique. Ce traitement est avantageusement 35 précédé d'un étuvage sous air destiné à éliminer totalement ou partiellement le solvant ou diluant. Cet étuvage peut s'effectuer à

une température pouvant atteindre 200°C, la gamme de température allant de 100 à 150°C étant particulièrement recommandée. La durée de ce traitement est généralement de quelques dizaines de minutes.

Le traitement proprement dit s'effectue généralement sous air à une 5 température variant, selon les sels utilisés, entre 200 et 1000°C. De préférence on opère à une température comprise entre 400 et 750°C. La durée de ce traitement thermique est généralement comprise entre 15 mn et 1 h par couche. On peut effectuer ce traitement thermique après chaque étuvage ou après le dernier étuvage.

10 La cathode conforme à l'invention est caractérisé par l'excel- lente adhérence des revêtements électroactifs sur le substrat.

La cathode de l'invention est adaptée à l'utilisation dans des cellules d'électrolyse dans lesquelles l'eau ou solution aqueuse est électrolysée avec production d'hydrogène par électrolyse, dégagé à 15 la cathode. La cathode convient tout particulièrement à l'électro- lyse de solutions aqueuses de chlorures de métaux alcalins et notamment de solutions aqueuses de chlorures de sodium et à l'élec- trolyse de l'eau, par exemple dans l'électrolyse de solutions aqueuses d'hydroxyde de potassium. Dans les cellules d'électrolyse, 20 on peut utiliser comme séparateurs des diaphragmes microporeux mais les cathodes selon l'invention sont un intérêt tout particulier dans la technologie membrane.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1 :

25 Le substrat est constitué par une plaque de nickel de 200 x 10 x 0,6 mm.

On effectue un traitement de surface au moyen de corindon (diamètre moyen des billes 250 µm).

a) On prépare à 23°C une solution dans 2 cm³ d'éthanol, de 2 g 30 de Ru Cl₃, xHCl, yH₂O, contenant environ 38% en poids de ruthénium métal.

On effectue une enduction de la plaque de nickel au moyen de cette solution. On effectue un étuvage sous air (120°C, 30 mn), suivi d'un traitement thermique sous air (500°C, 30 mn). Après 35 refroidissement on répète la séquence enduction/étuvage/traitement thermique.

On obtient un dépôt de $1,4 \text{ mg/cm}^2$ de Ru O_2 sous forme d'écaillles de dimensions moyennes comprises entre 3 et $30 \mu\text{m}$, et présentant en radiographie X la structure de Ru O_2 .

b) On prépare à 23°C une solution dans 2 cm^3 d'éthanol de $2,6$ cm^3 de Ti OCl_2 , 2HCl à $2,5$ moles/l en Ti. On effectue les mêmes traitements (2 couches) enduction/étuvage/traitement thermique que sous a. On dépose ainsi $0,8 \text{ mg/cm}^2$ de Ti O_2 .

c) Cette cathode, testée dans la soude à 450 g/l , à 85°C et sous 50 A/dm^2 présente un potentiel de travail de $- 1225 \text{ mV}$ par rapport à l'électrode au calomel saturé (E.C.S.).

d) Un disque de 80 mm de diamètre, constitué par un grillage de nickel déployé et laminé, revêtu de $\text{Ru O}_2/\text{Ti O}_2$ en suivant le processus décrit ci-avant, est utilisé comme cathode d'une cellule d'électrolyse de solution aqueuse de chlorure de sodium - technologie membrane.

Les conditions de fonctionnement sont :

- intensité = 30 A/dm^2
- température = 85°C
- soude 32% en poids.

On observe :

- que la tension aux bornes de cette cellule présente, par rapport à la tension aux bornes d'une cellule dans laquelle la cathode est constituée du seul nickel non revêtu un gain de 300 mV .
- que ce gain est constant à 300 mV après 6 jours de fonctionnement continu.

EXEMPLE 2 :

On utilise un substrat en nickel ayant subi un traitement de surface dans les conditions de l'exemple 1.

On prépare à 23°C deux solutions :

- 30 - Solution A : la solution dans 2 cm^3 d'éthanol d' 2 g de Ru Cl_3 , $x\text{HCl}$, $y\text{H}_2\text{O}$ de l'exemple 1.
- Solution B : une solution dans 1 cm^3 d'éthanol de $1,3 \text{ cm}^3$ de Ti OCl_2 , 2 HCl à $2,5$ moles/l en Ti

On dépose sur le substrat en nickel deux couches de la solution B, selon la séquence enduction/étuvage/traitement thermique de

l'exemple 1, puis après refroidissement deux couches de la solution A en suivant également la séquence enduction/étuvage/traitement thermique et de nouveau deux couches de la solution B suivie des mêmes traitements. Le dépôt total d'oxydes métalliques est de 1,75 mg/cm² dont 0,6 mg/cm² de Ru O₂.

Cette cathode portant un triple revêtement comprenant Ti O₂, Ru O₂ et Ti O₂ est testée dans la soude, comme dans l'exemple 1 : le potentiel de travail est de - 1240 mV par rapport à E.C.S. Après 40 heures le potentiel est de - 1210 mV.

10 EXEMPLE 3 :

a) On utilise un substrat de Ni ayant subi un traitement de surface dans les conditions de l'exemple 1.

b) On prépare à 23°C deux solutions :

- Solution A : la solution dans 2cm³ d'éthanol de 2 g de Ru Cl₃, xHCl, yH₂O de l'exemple 1.

- Solution B : une solution dans l'éthanol (2,4 cm³)/HCl (1 cm³)

- 1 N) de 1 g de ZrOCl₂, 8H₂O.

c) On dépose sur le substrat deux couches de la solution B selon la séquence enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1 puis, après refroidissement, deux couches de la solution A, en suivant également la séquence enduction/étuvage/traitement thermique et de nouveau deux couches de la solution B, suivie des mêmes traitements.

d) Le dépôt total d'oxydes métalliques est de 1,8 mg/cm² dont 0,7 mg/cm² de Ru O₂.

Cette cathode, portant un triple revêtement Zr O₂, Ru O₂, Zr O₂ est testée dans la soude comme dans l'exemple 1.

Le potentiel de travail est de -1210 mV par rapport à E.C.S. ; après 16 heures, le potentiel est de -1200 mV.

30 EXEMPLE 4

a) On utilise le substrat nickel et les solutions A et B de l'exemple 3.

0209427

8

b) On dépose sur le substrat deux couches de la solution A puis deux couches de la solution B en suivant le processus et conditions d'enduction/étuvage/traitement thermique de l'exemple 1.

5 c) Le dépôt total d'oxydes métalliques est de 1,2 mg/cm² dont 0,7 mg/cm² de Ru O₂.

Cette cathode, portant un double revêtement Ru O₂/Zr O₂ est testée dans la soude comme dans l'exemple 1.

Le potentiel de travail est de -1210 mV par rapport à E.C.S.

10 Après 16 heures, le potentiel est inchangé.

R E V E N D I C A T I O N S

1/ Cathode utilisable dans une cellule d'électrolyse, constituée d'un substrat électriquement conducteur portant un revêtement à base d'un oxyde de métal du groupe du platine, cette cathode étant caractérisée en ce qu'elle porte un revêtement constitué d'une pluralité de couches d'oxydes métalliques, la couche superficielle étant sensiblement constituée par un oxyde de métal valve et la couche intermédiaire ou l'une au moins des couches intermédiaires étant sensiblement constituée par un oxyde de métal précieux du groupe VIII de la classification périodique des éléments.

2/ Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche superficielle et/ou la ou les couches intermédiaires sont constituées par les oxydes de seuls métaux concernés.

3/ Cathode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche superficielle et/ou la couche intermédiaire ou l'une au moins des couches intermédiaires est constituée par un oxyde mixte du métal concerné et du second métal en faible proportion.

4/ Cathode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le revêtement est constitué d'une ou plusieurs couches d'oxyde de ruthénium (Ru O_2) associée (s) à une ou plusieurs couches d'oxydes de titane et/ou zirconium.

5/ Cathode selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le revêtement comprend, à partir du substrat une ou plusieurs couches de Ru O_2 , puis une ou plusieurs couches de Ti O_2 et/ou Zr O_2 , ou une succession d'une ou plusieurs couches de Ti O_2 et/ou Zr O_2 /une ou plusieurs couches de Ru O_2 /une ou plusieurs couches de Ti O_2 et/ou Zr O_2 .

6/ Cathode selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que, dans le revêtement, tout ou partie des oxydes se présentent sous forme d'écaillles.

7/ Cathode selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le substrat est choisi dans le groupe constitué par le nickel, l'acier inoxydable et l'acier doux.

8/ Procédé de fabrication des cathodes selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer sur le substrat, éventuellement soumis à un traitement préalable appropriée, les couches de sels des métaux, puis à soumettre l'en-

semble à un traitement thermique conduisant à la forme oxydée.

9/ Procédé selon la revendication 8, dans lequel on dépose successivement sur le substrat les couches de solutions ou suspension de sels de métaux.

5 10/ Procédé de fabrication des cathodes selon la revendication 3, caractérisé en ce que les sels de métaux destinés à former l'oxyde mixte sont déposés sous forme d'une ou plusieurs couches d'une même solution des dits sels.

11/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, 10 caractérisé en ce que les sels de métaux sont choisis parmi les sels minéraux ou organiques des métaux, tels que par exemple les halogénures, les nitrates, les carbonates, les sulfates, ou encore les acétates, acétylacétonates.

12/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, 15 caractérisé en ce que le traitement thermique est effectué à une température comprise entre 200 et 1000°C.

13/ Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le traitement thermique est précédé d'un étuvage destiné à éliminer totalement ou partiellement le solvant ou diluant des sels de 20 métaux, le dit étuvage étant effectué à une température pouvant atteindre 200°C.

0209427

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 86 40 1327

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|---|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4) |
| X | FR-A-2 311 108 (HODOGAYA CHEMICAL) * Page 16, exemple 16, essais 28,29; page 22, revendications 1,3,4 * | 1,2,8, 9,11- 13 | C 25 B 11/04 |
| X | FR-A-2 289 632 (MARSTON EXCELSIOR) * Page 4, lignes 8-26; page 15, revendications 1-6; page 16, revendications 7-10; figure 2 * | 1,3,4, 6-12 | |
| A | US-A-3 915 838 (D. LEE) * Colonne 8, revendications 1-8 * | 1 | |
| | ----- | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) |
| | | | C 25 B 11 |
| <p>Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p> | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | Date d'achèvement de la recherche 09-10-1986 | Examinateur GROSEILLER PH.A. | |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |